

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-171993  
 (43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl. C08G 73/22  
 B29C 55/12  
 C08J 5/18  
 G11B 5/704  
 // B29K 79:00  
 B29L 7:00

(21)Application number : 09-339680  
 (22)Date of filing : 10.12.1997

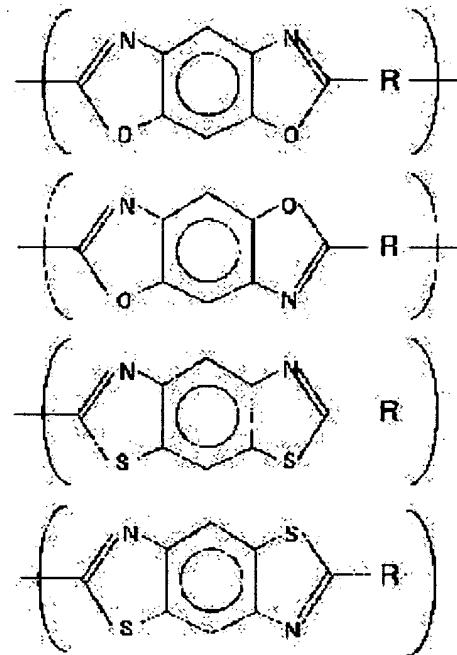
(71)Applicant : TOYOB0 CO LTD  
 (72)Inventor : HAMANO AKITO  
 KONAGAYA JUJI  
 OKUDAIRA TADASHI

## (54) POLYBENZAZOLE FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high strength polybenzoxazole(PBO) film excellent in surface smoothness and good in traveling.

**SOLUTION:** This polybenzazole film is the oriented polybenzazole film consisting essentially of repeating units comprising repeating unit (a) and/or repeating unit (b) and or repeating unit (c) and/or repeating unit (d), and having 50-150 nm three dimensionally averaged surface roughness of the film and  $\leq 10/\text{mm}^2$  number of coarse protrusion with  $\geq 1 \mu\text{m}$  largeness.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-171993

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 73/22  
B 2 9 C 55/12  
C 0 8 J 5/18  
G 1 1 B 5/704  
// B 2 9 K 79:00

識別記号

C E Z

F I  
C 0 8 G 73/22  
B 2 9 C 55/12  
C 0 8 J 5/18  
G 1 1 B 5/704  
C E Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-339680

(22)出願日 平成9年(1997)12月10日

(71)出願人 000003160  
東洋紡績株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
(72)発明者 滝野 明人  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内  
(72)発明者 小長谷 重次  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内  
(72)発明者 奥平 正  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 ポリベンゾアゾールフィルム

(57)【要約】

【課題】表面平滑性が優れ、かつ走行性の良好な高強度  
PBOフィルムを提供することである。

【解決手段】主たる構成単位が次の繰り返し単位 (a)  
および／または (b) および／または (c) および／ま  
たは (d) からなる配向ポリベンゾアゾールフィルムで  
あり、フィルムの3次元平均表面粗さ S Ra が 50 nm  
以上かつ 150 nm 以下であり、1 μm 以上の粗大突起  
が 10 個/mm<sup>2</sup> 以下であることを特徴とするポリベン  
ゾアゾールフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 配向ポリベンゾアゾールフィルムの3次元平均表面粗さSRaが5nm以上かつ50nm以下であり、1μm以上の粗大突起が10個/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とするポリベンゾアゾールフィルム。

【請求項2】 請求項1記載のポリベンゾアゾールがポリベンゾオキサゾールであることを特徴とするポリベンゾアゾールフィルム。

【請求項3】 請求項1記載のポリベンゾアゾールフィルムが、1μm以上の粗大突起が1個/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とするポリベンゾアゾールフィルム。

【請求項4】 請求項1記載のポリベンゾアゾールフィルムを磁気記録用途に用いることを特徴とするポリベンゾアゾールフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、配向ポリベンゾアゾールフィルム特にポリベンゾオキサゾールフィルムに関するもので、より詳しくは高弾性率を有し、かつ表面平滑性と滑り性の両特性を持つベースフィルムとして好適であり特に磁気記録用として好ましい配向ポリベンゾアゾールフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】磁気テープ用ベースフィルムとしては、2軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムが広く一般的に使用されている。しかし、ベースフィルムを薄くすることで記録時間と記録容量を増やしたい要求に対して機械的強度において限界があった。そこでより高強力な全芳香族ポリアミドや全芳香族ポリエスチルなどのフィルムの開発が行われている。ポリベンゾアゾール、特にポリベンゾオキサゾール(PBOと略す)は、棒状ポリマーでその配向フィルムは極めて高い機械的強度を有することが開示されている(米国特許第4,973,442)。しかし、磁気テープ用ベースとして使用する場合、フィルム表面には平滑性と無欠点性が必要であると同時に走行性を得るために微細な表面凹凸が必要である。この点についての検討は全くなされておらず、従来開示されているPBOフィルムは表面に粗いフィブリル状の突起を有し実用的な磁気テープとして使用することは難しかった。これに対する改良も試みられてはいる(特表平6-503521)が、表面平滑性の良好なフィルムは得られていないのが現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の点を解決しようとするもので、その目的は、表面平滑性が優れ、かつ走行性の良好な高強度PBOフィルムを提供することである。

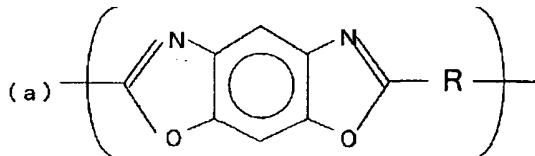
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の微粒子をPBOのポリリン酸ドープに混練り分散し、特定条件で製膜することで、特定の表面特性を持った磁気テープ用ベースフィルムなどに有用である機械的強度に優れたポリベンゾアゾールフィルムを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、フィルムの3次元平均表面粗さ(SRa)が5nm以上かつ50nm以下であり、1μm以上の粗大突起が10個/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とするポリベンゾアゾールフィルムである。

【0005】ポリベンゾアゾールの主たる構成単位は【化1】～【化4】の構成単位を含有するものであり、好ましくは【化5】である。

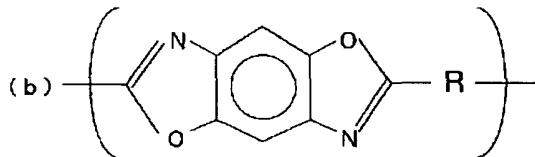
## 【0006】

## 【化1】



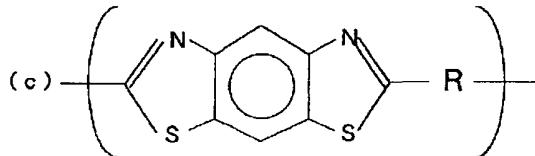
## 【0007】

## 【化2】



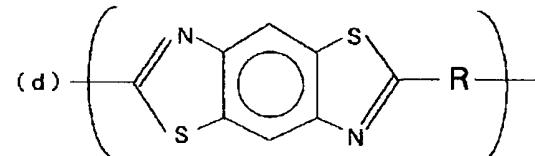
## 【0008】

## 【化3】



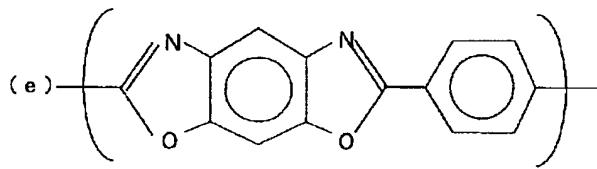
## 【0009】

## 【化4】



## 【0010】

## 【化5】



ここでRは、  
【0011】  
【化6】



【0012】  
【化7】



【0013】  
【化8】



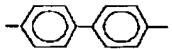
【0014】  
【化9】



【0015】  
【化10】



【0016】  
【化11】



【0017】  
【化12】



【0018】およびこれらのハロゲン基、ニトロ基、アルキル基によって芳香核が置換された置換体を表している。Rが2種類以上からなる共重合体でもかまわない。

【0019】更に好ましい形態は該ポリベンザゾールフィルムにおいて、1 μm以上の粗大突起が1個/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする磁気記録基材用のポリベンザゾールフィルムである。

【0020】本発明に用いられるポリベンザゾールは、米国特許第4,533,693などに記載されるような公知の方法で合成することができる。たとえば、ポリリン酸中に4,6-ジアミノレゾルシノール2塩酸塩を分散して加熱混合しながら減圧して塩酸を除去した後、微粉化したテレフタル酸を添加して更に加熱混合し

ながら減圧して、主たる構成単位が(e)であるシス-ポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) (略称PBO) が得られる。本発明では、好適にはPBOが用いられるがこれに限定されるものではない。重合後およびフィルム化後のポリマーのメタンスルホン酸溶液で測定した極限粘度は、5以上が好ましい。極限粘度が5以下の場合、十分な機械的強度が得られないためである。

【0021】本発明で用いられるポリベンザゾールには、ポリベンザゾールのポリリン酸ドープに対して不活性な微粒子を含有させる必要がある。不活性な微粒子としては、充分に加熱乾燥処理したシリカ微粒子などが好適である。該微粒子は表面処理によってドープに対して不活性化しているのが好ましい。該微粒子は、ポリベンザゾールのドープもしくはその原料に添加して2軸混練り機などで混練り分散される。この際に副反応が生じるのは好ましくないので最小限に抑える必要がある。該微粒子の粒径は50~1000 nmが好適である。特に平均粒径が70~300 nmで粒度分布の幅の小さいものが好適である。特に5000 nm以上の粒径の粒子を実質的に含まないものが好適である。平均粒子径が50 nm以下の場合、フィルム表面にフィルム走行性に有効な突起を形成させることができない。平均粒子径が1000 nmより大きいと表面に形成される突起が大きく、磁気テープにした時の磁気記録特性が悪くなる。粒径5000 nm以上の粒子が存在するとフィルム表面に粗大突起ができ磁気テープにした時の磁気変換特性が悪くなる。本特許の表面特性を有するポリベンザゾールを得る上で、適切な不活性微粒子の混練り分散が重要である。該微粒子を適切なスクリューの2軸押出機で混練りした後、フィルターを通して更に分散させるとともに凝集した微粒子や系外から入った異物由来の粗大な粒子を除く必要がある。

【0022】本発明のポリベンザゾールのフィルムは、重合で得られた不活性微粒子を含有したドープを不活性雰囲気中で押出機に投入しダイスより押出し、米国特許第4,973,442記載の方法または特表平6-503521の記載の方法でフィルム化できる。米国特許第4,973,442記載の方法は、円筒状の逆転する回転ダイスで液晶性のドープに剪断力を与えポリマーを配向させることによって押出し方向にに対して+θ度配向した層と-θ度配向した層を形成して多軸配向フィルムを得ることができる。この方法の欠点として厚み均一性が得られにくいことと表面にフィブリル状の突起が形成され平滑性の良好なフィルムが得られにくい点が挙げら

れる。フィブリル状の突起は円筒状の逆転するダイを多重にすること $+\theta$ 度配向した層と $-\theta$ 度配向した層の層厚みを薄くすることでフィブリル状突起を微細にすることができる。

【0023】特表平6-503521に準じた方法は、たとえば不活性微粒子を含有したPBOのドープをTダイより80~200°Cで押し出し、押出された高粘度のフィルム状ドープを不活性雰囲気で冷却し、そのフィルム状ドープを別の延伸可能な熱可塑性フィルムで両面をラミネートし、そのドープと熱可塑性フィルムのラミネート全体をテンダーなどで縦方向と横方向に同時に延伸するか、Tダイより押出された縦方向に配向しているフィルム状ドープをそのままもしくはロール延伸機で更に縦方向に延伸してから横方向に延伸して2軸配向ドープが得る。得られたフィルムの縦方向の配向が弱い場合は、更にロール延伸などで縦方向に延伸する方法をとることも可能である。ラミネートした熱可塑性フィルムを剥離して取り除いた後、得られたPBOの2軸配向したフィルム状ドープを水洗凝固して2軸配向フィルムを得る。2軸配向したフィルム状ドープを水洗する際、張力を維持し、分子の緩和を抑制する必要がある。ここでの分子の緩和は、引張弾性率を低下させるとともにフィルムの表面平滑性も低下させるので好ましくない。

【0024】本発明のポリベンザゾールフィルムは、3次元平均表面粗さが(SRa)が5nm以上かつ50nm以下であり、1μm以上の粗大突起が10個/mm<sup>2</sup>以下である必要がある。SRaが5nm以下の時はフィルムを巻き取る作業性や磁気テープにした時の走行性、ガイドロールに対する耐摩耗性などが不足する。SRaが50nm以上の時は、磁気テープやフロッピーディスクにした時に電磁変換特性が不十分となる。高密度記録用の磁気記録基材として使用する場合のフィルムのSRaは20nm以下が好ましい。1μm以上の粗大突起が10個/mm<sup>2</sup>以上の時は、磁気テープやフロッピーディスクにした時に信号欠陥が生じるので好ましくない。特に高記録密度用の磁気記録基材として使用する場合は1個/mm<sup>2</sup>以下である必要がある。3次元平均表面粗さ(SRa)と1μm以上の粗大突起数を本発明の範囲にするためには、該不活性微粒子の粒径分布と添加量、分散方法を適切なものを用いるとともに、延伸や凝固の条件も適切に選ぶ必要がある。また、異物の混入の防止措置と混入した異物の除去する対策を行うことが望ましい。

【0025】本発明で用いられるポリベンザゾールフィルムの厚みは特に限定されないが、例えば、高密度の磁気テープとして使用する場合は1~10μmが好適である。フィルムが厚い場合は、敢えて本発明の高強度フィルムを使用する必要はない場合が多い。加工工程やテープ走行時の張力に耐える必要から一般的に1μm以上の厚みが好適である。

【0026】本発明で用いられるポリベンザゾールフィルムは、縦方向および横方向の引張弾性率は1000~5000Kg/mm<sup>2</sup>が好適である。引張弾性率が1000Kg/mm<sup>2</sup>より少い場合は、薄肉フィルムにした時にフィルムの腰が不十分になる。引張弾性率が5000Kg/mm<sup>2</sup>より大きい場合は、製造するのが難しくなる。特に磁気テープのベースフィルムに使用する場合は、薄膜にても縦方向の張力に耐えるように縦方向の引張弾性率は1500Kg/以上が好適で、かつ、縦方向の裂け易さを抑えるために横方向の引張弾性率は縦方向の引張弾性率の50~200%の値であることが好ましい。横方向の引張弾性率は縦方向の引張弾性率の50%より小さい値であると縦に裂け易いフィルムとなりが好ましくない。また、横方向の引張弾性率は縦方向の引張弾性率の200%より大きな値であると横に裂け易いフィルムとなり好ましくない。得られたフィルムは磁気記録層や金属蒸着層などとの接着力を上げるために、アンカー剤を塗布したり、ケミカルエッキング処理、コロナ処理、プラズマ処理などを行ってもよい。

【0027】本発明のフィルムには公知の添加剤、たとえば、紫外線吸収剤、熱安定剤、延伸助剤などが添加されていてもよい。本発明のフィルムは、磁気テープ用フィルム、フロッピーディスク用フィルム、コンデンサ用フィルム、フレキシブルプリント基板用基材、電気絶縁材料などに有用である。特に高密度磁気記録が要求されるDDSテープ用フィルム、デジタルビデオテープ用フィルム、8mmビデオテープ用フィルムに好適である。

#### 【0028】実施例

以下、本発明の内容および効果を実施例によって説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における物性の評価方法は以下の通りである。

#### 【0029】(1) フィルムの表面粗さ特性

フィルム表面を触針式3次元表面粗さ計(SE-3AK、株式会社小坂研究所製)を用いて、針の半径2μm、荷重30mgの条件下に、フィルムの機械方向にカットオフ値0.25mm測定長1mmにわたって測定し、2μmピッチで500点に分割し、各点の高さを3次元粗さ解析装置(SPA-11)に取り込ませた。これと同様の操作をフィルムの幅方向について2μm間隔で連続的に150回、即ちフィルムの幅方向0.3mmにわたって行い、解析装置にデータを取り込ませた。そして解析装置に3次元平均表面粗さSRaを計算させた。

#### 【0030】(2) フィルム表面の1μm以上の粗大突起数

フィルム表面にアルミニウムを薄く蒸着した後、Nac he社製二光束干渉顕微鏡を用い、400倍で1mm<sup>2</sup>の面積を観察し、突起高さ対応してできる干渉縞をもつ突起を数えた。

## 【0031】(3) フィルムの機械的特性

フィルムを縦方向および横方向にそれぞれ幅10mm、長さ100mmの短冊状に切り出して試験片とし、引張試験器(株)島津製作所製オートグラフを用い、引張速度50mm/分、チャック間長さ40mmで引張試験を行い、引張弾性率を測定した。

## 【0032】(4) フィルムの滑り性

20°C、65RH%における動摩擦係数を、ASTM-D1894に準じて測定した。動摩擦係数が0.8以下のフィルムは、滑り性が良好で、作業性に優れる。

## 【0033】(5) フィルムの耐スクラッチ性

幅10mmに裁断したポリベンゾアゾールフィルムをプラスチック性ピンに張力100g、巻き付け角90度、走行速度150m/分で摩擦させつつ走行させた後、その摩擦面にアルミニウムを蒸着して表面の傷の量を实体顕微鏡で観察して、以下の様にランク分けした。

優：傷が全く認められない。

良：かすかに傷が認められるが、極めて微量である。

可：少量の傷が認められる。

不可：多量の傷が認められる。

## 【0034】実施例1

## (1) ポリマードープ

1バッチ当たり、116%のポリリン酸43.86kgに窒素気流下、五酸化二リン14.49kgを加えた後、4.6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩9.10kg、及び、平均粒径2μmにまで微粉化したテレフタル酸7.10kg、及び日本触媒化学工業製の平均粒径200nmの单分散球状シリカ微粒子45gを加え、80°Cで槽型反応器内で、攪拌混合した。さらに150°Cで10時間加熱混合した後、200°Cに加熱した2軸押し出し機を用いて重合し、公称目開き30μmフィルターを通してPBOのポリマードープを得た。ポリマードープの色は黄色であり、メタンスルホン酸溶液で測定した極限粘度は30~38d1/gであった。

## 【0035】(2) 2軸延伸フィルム

(1) 得られた不活性微粒子を含有したPBOのポリリン酸ドープを公称目開き20μmフィルターを通してからTダイより150°Cで押出し、押出された高粘度のフィルム状ドープを窒素雰囲気のクリーンルームで金属ロールにキャストし冷却し、そのフィルム状ドープを別に用意した未延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムで両面をラミネートした。そのドープと未延伸ポリチレンテレフタレートフィルムとのラミネート全体をテンタ

ーで横方向に100°Cで3倍延伸した後、ラミネートしたポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離して取り除いた。得られたフィルム状ドープを両端を把持しつつ定長幅で水洗凝固した後にテンターで両端を把持しつつ280°Cで熱固定して厚み3μmのPBO2軸配向フィルムを得た。得られたフィルムは、表面平滑性が良好で、かつ滑り性と耐スクラッチ性も良好であった。引張弾性率も2000Kg/mm<sup>2</sup>以上有り、磁気テープ用の薄膜ベースフィルムとして好適であった。

## 比較例1

シリカ微粒子を添加せずに実施例1と同様にPBOフィルムを得た。得られたフィルムは、滑り性と耐スクラッチ性が悪かった。

## 【0036】比較例2

実施例1において、延伸したドープを水洗凝固する際、両端を把持せずにPBOフィルムを得た。得られたフィルムは平面性、表面平滑性が悪く、1μm以上の粗大突起が多かった。また機械方向にも裂けやすかった。

## 【0037】比較例3

実施例1において、PBOドープの取り出しと押し出しにおけるフィルターとして公称目開き50μmのフィルターを用いてPBOフィルムを得た。得られたフィルムは、滑り性と耐スクラッチ性は良かったが、1μm以上の粗大突起が多く、磁気テープ用ベースフィルムには使えないものであった。

## 【0038】実施例2

実施例1において添加したシリカ微粒子の量を1バッチ当たり90g添加して実施例1と同様にPBOフィルムを得た。得られたフィルムは、表面平滑性が良好で、かつ滑り性と耐スクラッチ性も良好であった。引張弾性率も2000Kg/mm<sup>2</sup>以上有り、磁気テープ用の薄膜ベースフィルムとして好適であった。

## 【0039】

【発明の効果】以上、記載の通り、本発明は前記特許請求の範囲に記載のとおりの構成を採用することにより、滑り性が良好でフィルムの取り扱い性と磁気テープ等に加工した時の走行性が良好で、かつ表面が平滑で粗大突起を持たないので磁気記録用の基材などに好適であり、かつ極めて高い引張弾性率を持つので薄膜化が可能なポリベンゾアゾールフィルムを提供できる。

## 【0040】

## 【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例4
S Ra (nm)	6.7	3.5	5.6	1.9	9.5
1 μm以上の粗大突起 (個/mm <sup>2</sup> )	0	0	18	33	0
引張弾性率 MD (kg/mm <sup>2</sup> )	2300	2300	1500	2300	2300
TD	2900	2600	950	2900	2900
TD/MD × 100 (%)	130	110	63	130	130
動摩擦係数 (-)	0.55	1以上	0.60	0.42	0.48
耐スクラッチ性	良	不可	良	優	良

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B29L 7:00